

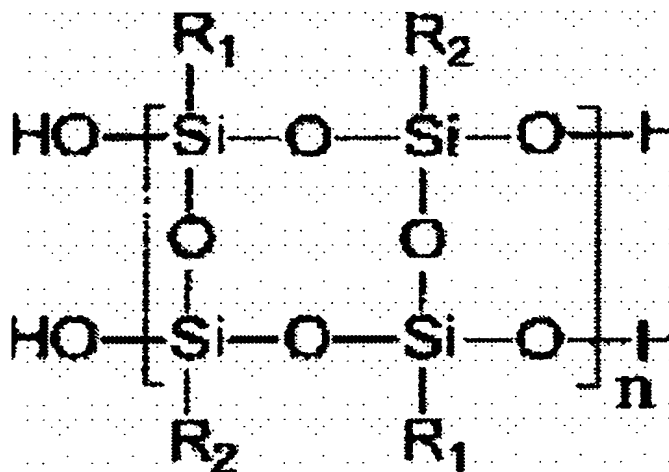
NOVEL POLYORGANOSILSESQUIOXANE AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

Patent number: JP2002348378
Publication date: 2002-12-04
Inventor: SON SAN FAN; SUN MAN HON; YUN CHAN I; SON PYOO HON
Applicant: KOREA INST OF SCINENCE & TECHN
Classification:
- international: C08G77/08; G03F7/075; C08G77/00; G03F7/075;
(IPC1-7): C08G77/08; G03F7/075
- european:
Application number: JP20010149443 20010518
Priority number(s): JP20010149443 20010518

Report a data error here

Abstract of JP2002348378

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a polyorganosilsesquioxane that is excellent in heat resistance, combustion resistance and flexibility; that has a small molecular weight distribution and is capable of controlling the molecular weight and making the molecular weight higher; and that will not form a three-dimensional network structure due to a structural defect and a random structure of an oligomer during condensation polymerization and therefore is soluble in a general organic solvent. **SOLUTION:** The polyorganosilsesquioxane has the formula (wherein R1 and R2 each independently denote a hydrogen atom, a 1-30C alkyl group, a 5-30C substituted or unsubstituted aromatic group, a 1-30C substituted or unsubstituted aryl group, a 3-30C substituted or unsubstituted cyclic compound residue, a 1-30C substituted or unsubstituted acyl group, a vinyl group, an amine residue or an acetic residue and n denotes either 1 or an integer of more than 1).



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

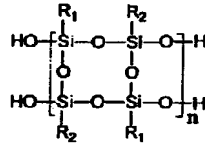
THIS PAGE BLANK (USPTO)

基、アミン残基、または酢酸残基をそれぞれ独立に示し、 n は1およびそれ以上の整数のうちいずれかを示す。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 以下の一般式で表されるポリオルガノシルセスキオキサン。

【化1】

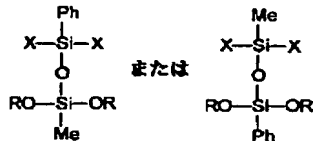


(式中、 R_1 及び R_2 は、水素原子、炭素数1から30のアルキル基、炭素数5から30の置換または非置換芳香族基、炭素数1から30の置換または非置換アリル基、炭素数3から30の置換または非置換環状化合物残基、炭素数1から30の置換または非置換アシル基、ビニル基、アミン残基、または酢酸残基をそれぞれ独立に示し、 n は1およびそれ以上の整数のうちいずれかを示す。)

【請求項2】 前記アルキル基が、メチル基、エチル基、またはプロピル基であり、前記芳香族基が、フェニル基、またはハロゲン化フェニル基であることを特徴とする請求項1記載のポリオルガノシルセスキオキサン。

【請求項3】 下記的一般式で表される1,3-オルガノジシロキサンから請求項1記載のポリオルガノシルセスキオキサンの製造方法。

【化2】



(式中、 X は、水素原子、塩素原子、ヒドロキシ基、アミノ基またはカルボキシ基を示し； R は、水素原子、アルキル基、酢酸残基、ナトリウムまたはカリウムの金属を示す。)

【請求項4】 前記縮合反応は、触媒の非存在下で、または、アルカリ金属の水酸化物、アミン、第4級アンモニウム塩、およびフッ化物よりなる群から選択される少なくとも1種の触媒の存在下で行われることを特徴とする請求項3記載の製造方法。

【請求項5】 前記アルカリ金属の水酸化物が、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及び水酸化セシウムである、前記アミンが、トリエチルアミン、ジエチレントリアミン、 m -ブチルアミン、 p -ジメチルアミンエタノール、またはトリエタノールアミンであることを特徴とする請求項3または4記載の製造方法。

【請求項6】 前記縮合触媒の濃度は、1,3-オルガノジシロキサンに対して0.01-20重量%の範囲であることを特徴とする請求項3、4または5記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、耐熱性、耐燃焼性及び可撓性の優れた、同じかまたは異なる種類の置換基が交互に結合した、高規則性を有するポリオルガノシルセスキオキサン及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来のポリオルガノシルセスキオキサンは、アルカリ触媒の存在下で、トリクロロシラン或いはトリエトキシシランを加水分解して得られる 高い分子量のオリゴマーを、 N -メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド及びメチルイソプロペニルケトンのような高粘度溶媒の中で加熱重合させることにより得られる[Brown et al., J. Am. Chem. Soc., 82, 6194 (1960)]。しかしながら、上記の製造方法は、加水分解と同時に縮合反応が進行するため、前駆体(シラントリオール)ではなく、オリゴマー($M_n=1000\sim 3000$, $M_w/M_n>2$)が生成する傾向にあり、このオリゴマーを利用してアルカリ触媒下で重合した重合体は、次のような短所がある。

- 1) 一般的に、分子量分布が大きく、分子量調節及び高分子量化が困難である($M_n=20000\sim 30000$ 以下)。
- 2) 加水分解物であるオリゴマーの構造欠陥及びランダムな構造により、三次元的網目構造を形成し易いため、有機溶媒に不溶である。更に、フェニルシラントリオールから シリコーンラダーポリマーを合成する方法[L. J. Tyler et al., J. Am. Chem. Soc., 77, 770 (1955), T. Takiguchi et al., J. Am. Chem. Soc., 81, 2359 (1959), E. C. Lee et al., Polymer Journal, 29 (8), 678 (1997)]においては数平均分子量(M_n)が1,000~1,000,000、分子量分布(M_w/M_n)が2以下の高規則性重合体が得られるが、シラントリオールを高純度で得るためには製造工程が複雑化し、かつ室温でフェニルシラントリオールの取り扱いが困難であり、更に、収率が極めて低い(10~20%以下)ので、非経済的であるという問題があった。

【0003】

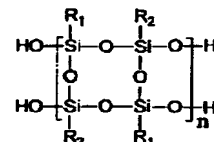
【発明が解決しようとする課題】 本発明者らは、このような問題点を解消するため、取り扱いが簡便でポリマーの主鎖に規則的に R 及び $R'-SiO_{3/2}$ を容易に導入できる新たな分子モデルを設計し、また、その重合方法について検討した。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明の構成は以下のとおりである。

(1) 本発明のポリオルガノシルセスキオキサンは以下の一般式で表される。

【化3】

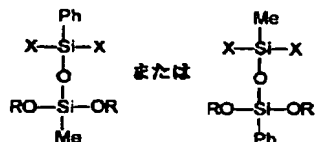


(式中、 R_1 及び R_2 は、水素原子、炭素数 1 から 30 のアルキル基、炭素数 5 から 30 の置換または非置換芳香族基、炭素数 1 から 30 の置換または非置換アリル基、炭素数 3 から 30 の置換または非置換環状化合物残基、炭素数 1 から 30 の置換または非置換アシル基、ビニル基、アミン残基、または酢酸残基をそれぞれ独立に示し、 n は 1 およびそれ以上の整数のうちいずれかを示す。)

(2) 上記アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基等を例示でき、また、上記芳香族基としては、フェニル基、ハロゲン化フェニル基等が好ましい。

(3) 本発明の、上記ポリオルガノシルセスキオキサン製造方法は、下記の一般式で表される 1,3-オルガノジシロキサンから製造される。

【化 4】



(式中、 X は、水素原子、塩素原子、ヒドロキシル基、アミノ基またはカルボキシ基を示し； R は、水素原子、アルキル基、酢酸残基、ナトリウムまたはカリウムの金属を示す。)

(4) 前記縮合反応は、触媒の非存在下で、または、アルカリ金属の水酸化物、アミン、第 4 級アンモニウム塩、およびフッ化物よりなる群から選択される少なくとも 1 種の触媒の存在下で行われることを特徴とする。

(5) 上記アルカリ金属の水酸化物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及び水酸化セシウム等を例示でき、上記アミンとしては、トリエチルアミン、ジエチレントリアミン、 m -ブチルアミン、 p -ジメチルアミンエタノール、トリエタノールアミン等が好ましい。

(6) 前記縮合触媒の濃度は、1,3-オルガノジシロキサンに対して 0.01-20 重量% の範囲であることを特徴とする。

【0005】

【発明の実施の態様】本発明は、シリコンラダーポリマーの構造を制御するために原料として上記【化 2】の一般式で表される 1,3-オルガノジシロキサンを利用する方法であり、また、その新たな重合方法である。本発明において、1,3-オルガノジシロキサンは、一般的有機溶媒に可溶であり、更に、生成された重合体は、トルエン、キシレン、ベンゼン及びクロロベンゼンのような芳香族の炭化水素類；塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエチレン、トリクロロエチレン、トリクロロエタンのようなハロゲン炭化水素類；テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジエチルエーテル、ジブチルエーテルのようなエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルエーテルケトン等のケトン類；また、ブチルアセ

タート、エチルアセタート、メチルアセタート等のエステル類とジメチルホルムアミド等のような一般的有機溶媒に可溶である。更に、1,3-オルガノジシロキサンの濃度は、30~80 重量% 範囲で使用する事が望ましい。30 重量% より低い濃度では、縮合反応が遅くて十分な反応が進まない。その反面、80 重量% より高い濃度では、反応中にゲル化が起こる可能性がある。1,3-オルガノジシロキサン溶液に添加して縮合反応を促進する触媒は、その使用が自由であるが、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及び水酸化セシウムのようなアルカリ金属水酸化物、トリエチルアミン、ジエチレントリアミン、 m -ブチルアミン、 p -ジメチルアミンエタノール、トリエタノールアミンのようなアミン類、或いは第 4 級アンモニウム塩類、フッ化物等を使用することが好ましい。縮合触媒の濃度は、1,3-オルガノジシロキサンに対して 0.01~20 重量% の範囲で利用することが適当である。本発明によると、1,3-オルガノジシロキサン溶液を加熱して縮合反応を進行させることができる。好ましい反応温度は 50~350℃ の範囲で反応させることができるが、より好ましくは 100-150℃ の範囲である。反応時間は、触媒を使用した場合には、6~50 時間の範囲で調節することができるが触媒を使用しない場合には、高温で長時間にかけて反応させる必要がある。1,3-オルガノジシロキサンの純度が 90% 以上の場合には、上記の操作により十分に高分子量の重合体を得られる。このように本発明は次の合成例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明は、これらに限定されるものではない。

【0006】

【実施例】合成例 1

一口の丸底フラスコ (50 ml) に滴下漏斗 (10 ml) を連結し、磁石攪拌装置を装着した後、乾燥された窒素気体を追加させながら、火炎乾燥させた。還流コンデンサを装着した丸底フラスコ (50 ml) にトルエン (20ml) を装入して 110℃ で加熱した。7.8g の 1,1,1-ジクロロフェニル-3,3,3-ジメトキシメチルジシロキサン [$\text{PhCl}_2\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{Me}(\text{O}-\text{Me})_2$] (図面 1 参照) を、窒素雰囲気下で 1 滴/1 分 の速度で滴下して反応を進行させた。滴下の終わった後、反応温度を 120℃ まで昇温し、さらに 24 時間にかけて反応を進行させた。反応の終了後、10ml の 3 次蒸留水を加えて 100℃ で 3 時間にかけて攪拌し、反応を終了させた。反応混合溶液を過量のメタノールに滴下し、約 1~2 時間にかけて攪拌させた。生成された沈殿物を濾過し、白色粉末の反応生成 (収率: 92%, 7.18g) を得た。反応生成物を、110℃ で 10 時間にかけて真空乾燥させ、分析試料として使用した。生成された重合体の数平均分子量 (M_n) は 12,000、分子量分布 (M_w/M_n) は 1.38 であった。生成された重合体の構造分析は、 ^1H NMR および IR で行った。 ^1H NMR によると、 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 基の化学シフトが 0.15ppm、 $\text{Si}-\text{OH}$ 基の化学シフトが 1.5ppm、 $\text{Si}-\text{Ph}$ 基の化学シフトが 7.1-7.6ppm でそれぞれ認められた。特に、 CH_3/Ph の積分比が 31.12:

53.57であり、理論値(3:5)の比と一致した(図面2参照)。さらに、得られたポリマーは、IRでラダーの特徴であるシロキサン結合(Si-O-Si)の非対照伸縮振動(理論値: 1040, 1140 cm^{-1})が 1035.5及び1137.9 cm^{-1} にて二重ピークで認められた(図面3参照)。上記の結果、本発明の重合体は、化学式1の構造であることが認められた。

【0007】合成例2

実験装置は、合成例1と同様に装着した。還流コンデンサを装着された丸底フラスコ(50 ml)に10mlのジメチルスルホキシドを入れて110℃で加熱した。他に製造された5gの1,1,1-ジクロロメチル-3,3,3-フェニルジジジメレート ジシロキサン[MeCl₂Si-O-SiPh(ONa)₂] (図面4参照)をジメチルスルホキシドに溶かした溶液を、乾燥された窒素気体を通過させながら、滴下漏斗に移して激烈に攪拌させながら、製造された溶液を徐々に滴下(1滴/3分)させた。滴下の終わった後、反応温度を120℃まで昇温し、24時間にかけて反応を進行させた。生成された重合体の数平均分子量(Mn)は12,000、分子量分布(Mw/Mn)は1.38であった。反応の終了後、10mlの3次蒸留水を加えて、乾燥された二酸化炭素ガスでバブリングさせながら、さらに攪拌して3時間 反応させた。反応混合溶液を過量のメタノールに滴下し、約2時間にかけて攪拌させた。生成された沈殿物を濾過し、白色粉末の反応生成(収率: 90.8%, 4.54g)を得た。反応生成物を、110℃で10時間にかけて真空乾燥させ、分析試料として使用した。生成された重合体の数平均分子量(Mn)は48,000、分子量分布(Mw/Mn)は1.51として3以下であった。生成された重合体の構造分析は合成例1と同じであった。

【0008】合成例3

一口の丸底フラスコ(10 ml)と三口の丸底フラスコ(500ml)に滴下漏斗を連結し、それぞれ磁石攪拌装置を装着した後、乾燥された窒素気体を通過させながら、火炎乾燥させた。窒素雰囲気下で10gの1,1,1-ジクロロフェニル-3,3,3-ジメトキシメチル ジシロキサンを80mlのトルエンに溶解させた後、100 mlのフラスコに入れ、混合溶液の温度が3℃になるまで攪拌させた後、滴下漏斗に移した。310 mlの蒸留水と500 mlの氷を三口の丸底フラスコに入れ、激烈に攪拌させながら、徐々に混合溶液を滴下(1滴/1秒)して加水分解反応を行った。滴下の終了後、

約20-30にかけて攪拌させ、加水分解反応を終了させた。反応溶液を分液漏斗に移し、水層とトルエン層を分離した後、水層は反応副生成物である塩酸を冷却した70重量%の炭酸水素ナトリウム水溶液で pH 7になるまで中和させた。加水分解物は、解凍法により水層から生成された沈殿物を濾過して加水分解物[Ph(OH)₂Si-O-SiMe(OMe)₂] (図面5参照)を9.4g(収率: 94重量%)を得た。ディーン-シュタルク管(Dean-Stark tube)を装着した丸底フラスコ(50ml)において、上記の9.4gの加水分解物を10mlのトルエンに溶解させ、0.94mg(0.01重量%)のKOHを入れて120℃で16時間にかけて重縮合させた。反応の終了後、反応溶液を過量のメタノールに滴下した後、生成された沈殿物を濾過して9g(収率: 95.7%)の白色粉末の反応生成物を得た。反応生成物は110℃で10時間、真空・乾燥させた後分析試料として使用した。生成された重合体の数平均分子量(Mn)は78,000、分子量分布(Mw/Mn)は1.32であった。生成された重合体の構造分析は合成例1と同じであった。

【0009】

【発明の効果】本発明の製造方法により得られるポリオルガノシルセスキオキサンは、耐熱性材料として有用し、側鎖の違いによって耐熱塗布剤、光繊維の保護塗布剤、抵抗体の塗布材料及耐熱塗料、接着剤、離形剤等に有用な物資である。更に、半導体の保護膜、層間絶縁膜(LSI)、レジスト 材料、新規な耐熱性フォトレジスト、および機能性フォトニック材料として利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 1,1,1-ジクロロフェニル-3,3,3-ジメトキシロキサンの¹H NMRスペクトルである。

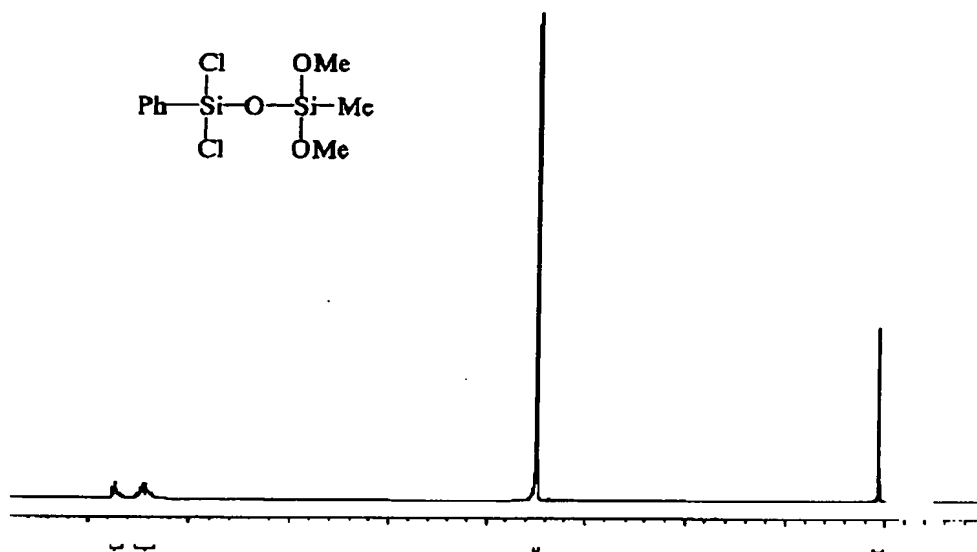
【図2】 本発明の合成例1で製造された重合体の¹H NMRスペクトルである。

【図3】 本発明の合成例1で製造された重合体のIRスペクトルである。

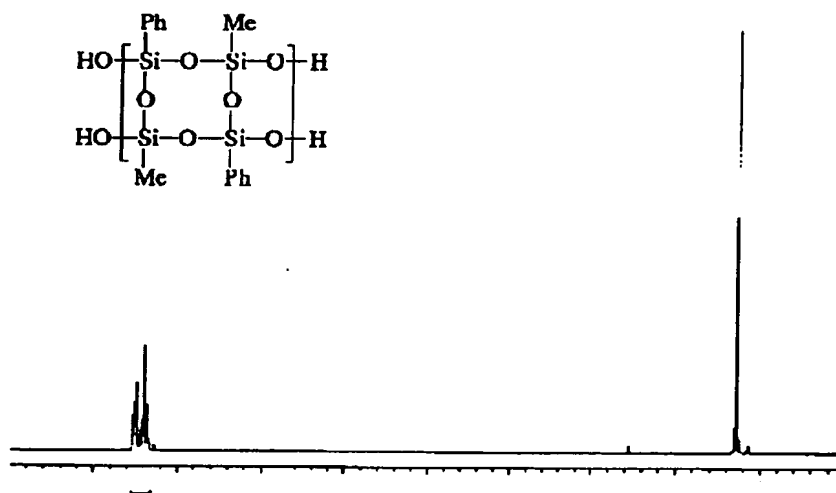
【図4】 1,1,1-ジクロロメチル-3,3,3-フェニルジジジメレートジシロキサンの¹H NMRスペクトルである。

【図5】本発明の合成例3で製造された重合体のIRスペクトルである。

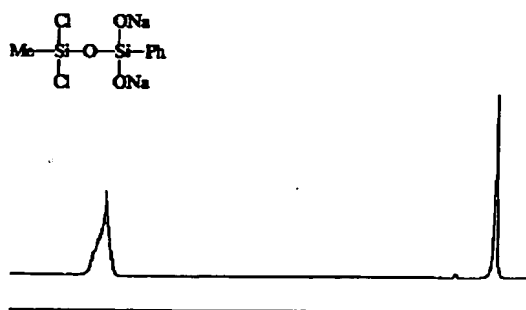
【図1】



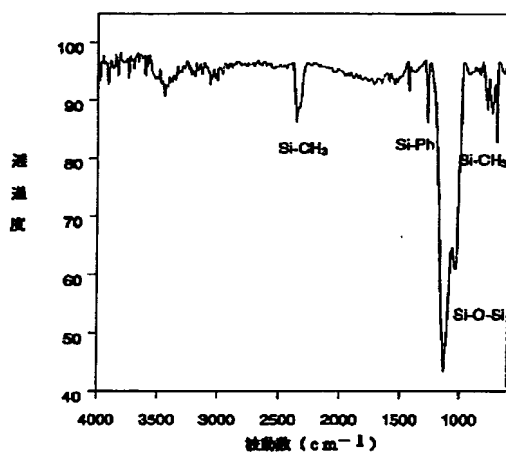
【図2】



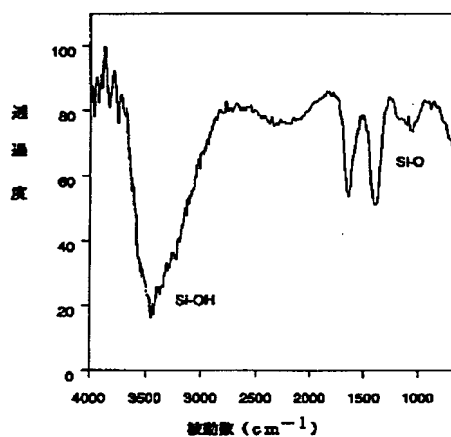
【図4】



【図3】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 ソン サン ファン
大韓民国 ソウル ノウォンーク ハギエ
ードン 288 ヒュンダイ 2チャ アパ
ートメント 211-503
(72)発明者 スン マン ホン
大韓民国 ソウル カンナムーク サムソ
ンードン チュンク アパートメント
102-301

(72)発明者 ユン チャン イ
大韓民国 インチョン ブピュンーク シ
ピュンードン 182 14-2
(72)発明者 ソン ビョー ホン
大韓民国 ソウル トンデムンーク フェ
ギードン シンヒュンダイ アパートメン
ト 9-1406
Fターム(参考) 2H025 AA10 AB17 BC50 CB33
4J035 BA12 CA01N CA022 CA032
CA052 CA102 CA172 CA192
EB01 EB03